

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)

The invention relates to a method and to a system for producing 1,2 dichloroethane or ethylene (di)chloride (EDC) using a circulating reaction medium and a catalyst. The aim of the invention is to allow a catalytic chlorination of the ethylene in a manner that is especially gentle for the product. To this end, the ethylene or chlorine gas is introduced into the reaction medium by means of microporous gas diffuser elements in order to produce gas bubbles with a diameter of 0.3 to 3 mm.

(57) Zusammenfassung

Mit einem Verfahren bzw. einer Anlage zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan bzw. Ethylen(di)chlorid (EDC) unter Einsatz eines im Umlauf geführten Reaktionsmediums sowie eines Katalysators, wobei dem Reaktionsmedium Ethylen und Chlor zugeführt werden, soll die katalytische Chlorierung von Ethylen in besonders produktschonender Weise ermöglicht werden. Dies wird verfahrensmäßig u.a. dadurch gelöst, daß die Einbringung des Ethylen oder Chlorgases mittels mikroporöser Gasverteilerelemente zur Erzeugung von Gasblasen von 0,3 bis 3 mm Durchmesser in das Reaktionsmedium eingebracht wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Verfahren zur Herstellung von Ethylen(di)chlorid (EDC)"

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan bzw. Ethylen(di)chlorid (EDC) unter Einsatz eines im Umlauf geführten Reaktionsmediums sowie eines Katalysators, wobei dem Reaktionsmedium Ethylen und Chlor zugeführt werden.

Die großtechnische Herstellung von 1,2-Dichlorethan geschieht durch Einbringen der gasförmigen Reaktionspartner Chlor und Ethylen in ein umlaufendes flüssiges Reaktionsmedium (meist 1,2-Dichlorethan), das einen geeigneten Katalysator (z.B. Eisen(III)-chlorid) in gelöster Form enthält. Bei der Ausführung der hierzu verwendeten Reaktionssysteme kann man unterscheiden zwischen Konzepten, bei denen das Reaktionsmedium umgepumpt wird und solchen, bei denen das Reaktionsmedium sowohl durch den Mammutpumpeneffekt der eindosierten, gasförmigen Reaktionspartner als auch durch den durch die Reaktionswärme erzeugten Naturumlauf umgewälzt wird.

Ein System der ersten Art wird z.B. in der DE-19 05 517, DE-25 42 057 und der DE-40 39 960-A1 beschrieben. Das Reaktionsmedium wird hier über einen äußeren Kreislauf umgepumpt und saugt mittels eines Flüssigkeitsstrahl-Gasver-

dichters zunächst das gasförmige Chlor an. Danach wird gasförmiges Ethylen durch einen gelochten Gasverteiler eingespeist. Der so erzeugte Mischstrom durchströmt nun eine Füllkörperpackung oder einen statischen Mischer, an dem die durch den Gasverteiler erzeugten, relativ großen Ethylenblasen dispergiert werden, so daß das Ethylen sich mit hinreichender Geschwindigkeit löst und mit dem bereits gelösten Chlor reagiert.

Die Verwendung eines statischen Mixers wird in EP-0 471 987-B1 beschrieben. Die Füllkörperpackung bzw. der statische Mischer stellen somit die eigentliche Reaktionsstrecke dar.

Neben dem Ansaugen und Feinverteilen bzw. dem Lösen der Reaktionspartner erfüllt der umgepumpte Strom noch eine weitere Aufgabe: die Abfuhr der Reaktionswärme. Die Reaktionswärme beträgt etwa 2.200 kJ/kg EDC, d.h. bei der Produktion von 1 t EDC fällt eine Wärmemenge an, die ausreicht, um ca. 1 t Wasserdampf zu erzeugen. Daher muß die umgewälzte Menge groß genug sein, daß nicht längs der Reaktionsstrecke Sieden eintritt.

Bei dem in den oben zitierten Schriften beschriebenen System siedet der Reaktorinhalt nicht. Der heiße Umlaufstrom wird vielmehr in zwei Teilströme aufgeteilt. Der größere

Teilstrom dient zur indirekten Beheizung von Kolonnen, während der kleinere Teilstrom teilweise entspannt wird. Der durch die Entspannungsverdampfung erzeugte, dampfförmige Strom entspricht der produzierten Menge und kann zur Aufreinigung direkt in eine Kolonne eingespeist werden.

Ein besonderer Nachteil der bekannten Verfahrensweise besteht darin, daß der Umpumpstrom sehr groß ist und große und leistungsstarke Pumpen erforderlich sind, die hohe Investitions- und Betriebskosten bedingen.

Bei dem anderen System mit Naturumlauf wird der erforderliche Flüssigkeitsumlauf durch den Mammutpumpeneffekt der gasförmigen Reaktionspartner bzw. durch natürliche Konvektion infolge der freigesetzten Reaktionswärme erzeugt. Der Flüssigkeitsumlauf kann dabei über eine äußere Leitung oder auch im Reaktionsgefäß selbst geschehen.

Dieses Verfahren ist z.B. in der DE-OS 24 27 045 beschrieben. Hier läuft das Reaktionsmedium über eine äußere Leitung um und die Reaktionspartner werden über Gasverteiler in den Kreislaufstrom eingebracht. Danach durchströmt das Reaktionsgemisch eine Packung, die die Reaktionsstrecke darstellt. Die Umlaufmenge kann durch eine Armatur gesteuert werden. Bei diesem Konzept siedet der Reaktorinhalt. Daher muß durch eine ausreichende geodätische Höhe, eine

entsprechende Positionierung der Reaktionsstrecke und auch durch Einstellung eines ausreichenden Umlaufstromes sichergestellt werden, daß längs der Reaktionsstrecke kein Sieden auftritt. Ein Nachteil dieses Systems ist, daß das Chlor nicht durch einen Flüssigkeitsstrahl-Gasverdichter angesaugt und verdichtet wird, sondern schon mit einem gewissen Mindestdruck zur Verfügung stehen muß, was oftmals nicht der Fall ist und eine Vorverdichtung des Chlors erforderlich machen kann.

Beiden Systemen ist zu eigen, daß am Beginn der Reaktionsstrecke ein lokaler Chlorüberschuß vorliegen kann, der die Bildung von höher chlorierten Nebenprodukten begünstigt. Dies hat seine Ursache darin, daß Chlor in 1,2-Dichlorethan um ein mehrfaches besser löslich ist als Ethylen. Bei den beiden beschriebenen Systemen hat dies folgende Konsequenzen:

Beim ersten System (Zwangsumlauf durch Pumpen) wird das Chlor durch die hohen, im Flüssigkeitsstrahl-Gasverdichter wirkenden Scherkräfte sofort sehr fein verteilt und erreicht die Zugabestelle des Ethylens schon weitgehend gelöst. Am Beginn der Ethyleneinlösung liegt also schon ein Chlorüberschuß vor.

Beim zweiten System (Naturumlauf) löst sich das zugegebene

Chlor längs der Reaktionsstrecke schneller auf als das Ethylen. Auch hier besteht zumindest am Beginn der Reaktionsstrecke ein Chlorüberschuß.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der die katalytische Chlorierung von Ethylen in besonders produktschonender Weise ermöglicht wird, wobei die bei der Reaktion entstehende Reaktionswärme nutzbringend eingesetzt und die unerwünschte Bildung höher chlorierter Produkte, wie Tri-, Tetra- und Pentachlorethan im Reaktor weitgehend vermieden wird bei einer anlagemäßigen Gestaltung, die eine modulare, kostengünstige Systemerweiterung zuläßt.

Mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die Einbringung des Ethylen oder Chlorgases mittels mikroporöser Gasverteilerelemente zur Erzeugung von Gasblasen von 0,3 bis 3 mm Durchmesser in das Reaktionsmedium eingebracht wird.

Durch diese besondere Einbringungsart der Gase in das Reaktionsmedium wird eine ausreichende Feinverteilung erreicht und damit eine optimale Produktion. Das Einbringen dieser Gasblasen in der erfindungsgemäßen Größe ist vergleichsweise einfach möglich, wobei besondere Einperlvorrichtungen weiter unten näher angegeben sind.

Ein Beitrag zur Lösung der Aufgabe besteht bei gleichem Ausgangspunkt auch darin, daß das Chlor in einem gekühlten Teilstrom des Reaktionsmediums aufgelöst wird und dann dem Hauptstrom des Reaktionsmediums zugeführt wird. Durch diese Maßnahme läßt sich ebenfalls die erfindungsgemäße Aufgabe lösen, nämlich die katalytische Chlorierung von Ethylen in besonders produktschonender Weise.

Schließlich sieht die Erfindung auch vor, daß in Umlaufrichtung des Reaktionsmediums gesehen an einer stromaufwärtigen Stelle Ethylen in das umlaufende Medium eingeleitet und nach Durchlaufen einer Misch- und Lösezone dem Reaktionsmediumstrom weiter stromabwärts Chlor zugeführt wird, wobei das mit Hilfe der bei der Reaktion von Chlor und Ethylen freiwerdende, mit der Reaktionswärme verdampfte Ethylen(di)chlorid aus dem Reaktionsgefäß dampfförmig abgeführt wird, während der im Ausdampfgefäß verbleibende Rest im Umlauf zur Reaktionszone zurückgeführt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich optimale Ergebnisse erreichen, da die am Verfahren beteiligten Partner jeweils ausreichend Zeit haben zu reagieren. So kann beispielsweise das Ethylen zwischen Ethylenverteiler einerseits und dem Beginn des Chlorverteilers andererseits die freie Lösungsstrecke durchlaufen und sich dabei durch die kleine Anfangsblasengröße, erzeugt durch die mikroporösen

Gasverteilerelemente, vollständig auflösen, so daß die nachfolgende Reaktion in Lösung stattfindet.

Natürlich kann neben einer Ethylen-Zugabestelle auch mehrere Zugabestellen vorgesehen sein. In jedem Falle verbleibt das gebildete EDC zunächst in der flüssigen Phase und verdunstet erst an oder im Bereich der Oberfläche des Ausdampfgefäßes, wobei die Verdunstungskälte durch die Reaktionswärme kompensiert wird.

Die Reaktionspartner Ethylen und Chlor können durch inerte Gase verdünnt sein.

Als Katalysator kann sich beispielsweise die Verwendung von Eisen(III)-chlorid empfehlen. Zur Vermeidung einer Nebenproduktbildung kann als Inhibitor z.B. auch Sauerstoff eingesetzt werden.

Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ergeben sich aus den Unteransprüchen, wobei es zweckmäßig ist, z.B. als Reaktionsmedium ein überwiegend 1,2-Dichlorethan enthaltendes Medium einzusetzen. Als Verfahrensparameter bieten sich an, in der Misch- und Reaktionszone eine Temperatur von etwa 75° bis 200°C und einen Druck von etwa 1 bis 15 bar einzustellen und die Durchflußgeschwindigkeit so zu steuern, daß eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der

Misch- und Reaktionszone 1 bis 30 Sekunden beträgt.

Schließlich ist auch vorgesehen, daß am Ende der Misch- und Lösungszone das Chlor, welches zuvor in einem unterkühlten Teilstrom des Reaktionsmediums aufgelöst wurde, dem Hauptstrom des Reaktionsmediums zugeführt wird. Die Auflösung des Chlors in einem unterkühlten Teilstrom hat den Vorteil, daß sich dann besonders viel Chlor löst und man mit einer vergleichsweise geringen Flüssigkeitsmenge bzw. kleineren Pumpen auskommen kann. Hierbei wird die steigende Löslichkeit des Chlors mit sinkender Temperatur vorteilhaft genutzt.

Alternativ kann aber auch vorgesehen sein, daß das Chlor in einem getrennten Flüssigkeitskreislauf in z.B. 1,2 Dichlor-ethan gelöst und dem Reaktionsmedium zugegeben wird.

Zur Lösung der Aufgabe sieht die Erfindung auch eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, die sich auszeichnet durch einen Ausdampfbehälter, ein Fallrohr und ein Steigrohr, wobei im Steigrohr in Strömungsrichtung zunächst eine Ethyleneinspeisung, nachfolgend eine Auflösungszone und daran anschließend Verteilerrohre zum Einbringen von in einem Bypass-Strom des Reaktionsmediums gelösten Chlors in den Hauptstrom des Reaktionsmediums vorgesehen ist.

Weitere Ausgestaltungen ergeben sich aus den weiteren Unteransprüchen zur erfindungsgemäßen Anlage. So kann vorgesehen sein, daß im Strömungsweg des Reaktionsmediums zur Erzeugung eines Zwangsumlaufes eine Umwälzeinrichtung und zur Steuerung eine Drosselklappe od. dgl. vorgesehen ist. An dieser Stelle sei bemerkt, daß der Naturumlauf, wobei in dessen Strömungsweg ähnliche Steuerelemente vorgesehen sein können, mit Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

In Ausgestaltung kann vorgesehen sein, daß ein Bypass für das Reaktionsmedium vorgesehen ist mit einer Pumpe, einem der Abkühlung dieses Teilstromes dienenden Wärmetauscher, einem nachfolgenden Flüssigkeitsstrahlverdichter zur Ansaugung und Einbringung von gasförmigem oder flüssigen Chlor in den Bypass-Strom und/oder mit einem statischen Mischer sowie eine Zuführung in eine Ringleitung mit Verteilerrohren zum Einbringen des Bypass-Stromes in den Hauptstrom.

Um eine sehr präzise Steuerung des Durchflusses vornehmen zu können, sieht die Erfindung in Ausgestaltung auch vor, daß zur Messung des Durchflusses im Hauptstrom eine Ultraschall-Meßeinrichtung vorgesehen ist sowie eine Steuerung zur Betätigung einer Durchflußregelklappe od. dgl.

Einem Fallrohr können wenigstens zwei Steigrohre mit den erfindungsgemäßen Einbauten zugeordnet sein. Auch kann eine

Mehrzahl von Ausdampfgefäßen mit einem oder mehreren Fall- und Steigrohren erfindungsgemäß in der entsprechenden Art und Weise angeordnet sein, wobei dort eine oder mehrere Reaktionszonen in der oder den Umlaufleitungen angeordnet sind.

Diese Ausgestaltungen machen es möglich, die Anlage in einer Art Modulbauweise zu gestalten. Hierzu ist es vorteilhaft, wenn jede Einheit aus Ausdampfgefäß, Fallrohr und Steigrohr mit Einbauten als Modul ausgebildet ist mit Einrichtungen zur Kopplung wenigstens eines Nachbarmoduls oder deren mehrerer. Eine andere bevorzugte Ausgestaltung ist die eines Ausdampfgefäßes mit mehreren Steig- und Fallrohren oder mit einem zentralen Fallrohr und mehreren, von diesem ausgehenden Steigrohren.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung bestehen darin, daß im Bypass ein Mischer mit Wärmetauscher als vorrichtungsmäßige Einheit vorgesehen ist und/oder daß im Hauptstrom mikroporöse Begasungselemente zur Feinverteilung des einzubringenden Ethylens vorgesehen sind und/oder daß in der Reaktionszone strömungsgleichrichtende Einbauten, wie Leitbleche, Drosselklappen od. dgl., vorgesehen sind.

Eine weitere vorteilhafte Gestaltung von Elementen der erfindungsgemäßen Anlage besteht darin, daß vor den Bega-

sungselementen ein Strömungsgleichrichter zur Vergleichmäßigung eines Geschwindigkeitsprofiles sowie zur Unterdrückung radialer Geschwindigkeitskomponenten im Hauptstrom angeordnet ist.

Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aufgrund der nachfolgenden Beschreibung sowie anhand der Zeichnung. Diese zeigt in

- Fig. 1 ein vereinfachtes Anlagenschaltbild nach der Erfindung,
- Fig. 2 einen teilweise vergrößerten Ausschnitt aus einem Steigrohr der erfindungsgemäßen Anlage mit symbolisch angedeuteten Einbauten,
- Fig. 3 und 4 vereinfachte Schnittzeichnungen gemäß Linien III-III bzw. IV-IV in Fig. 2,
- Fig. 5 eine Teilansicht eines Rohrbereiches mit einer Treibstrahldüse sowie in
- Fig. 6 einen Teilrohrausschnitt mit einer Stickstoffeindüsung.

Die allgemein mit 1 bezeichnete Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung von EDC unter Einsatz eines im Umlauf geführten Reaktionsmediums ist in Fig. 1 im wesentlichen symbolhaft und stark vereinfacht wiedergegeben.

So zeigt die Fig. 1 einen Ausdampfbehälter 2 mit einem angedeuteten Dampfdom 3 und einem Fallrohr 4, das über eine Übergangsleitung 5 in ein allgemein mit 6 bezeichnetes Steigrohr übergeht, das wiederum im Ausdampfbehälter 2 mündet. Strichpunktiert ist in der Figur, dem Fallrohr nach rechts folgend, eine Übergangsleitung 5a und ein Steigrohr 6a zugeordnet, wobei der Ausdampfbehälter 2 über strichpunktierte Linien 7 geteilt ist, womit angedeutet ist, daß die Anlage in Modulbauweise gestaltet sein kann, d.h. es können mehrere Steigrohre an einem modulhaft verlängerten Ausdampfbehälter 2 vorgesehen sein, auch mit ggf. mehr als einem Fallrohr, worauf es hier nicht näher ankommt.

Wie sich aus Fig. 1 ergibt, folgt die Strömung entweder durch Natur- oder Zwangsumlauf einer bestimmten Richtung, die dort mit den Pfeilen 8 angegeben ist. Nach Durchlaufen der Übergangsleitung 5 ist im Steigrohr 6 in Strömungsrichtung zunächst ein Strömungsgleichrichter 9 vorgesehen, um das axiale Geschwindigkeitsprofil zu vergleichmäßigen und radiale Geschwindigkeitskomponenten zu unterdrücken. Diesem Strömungsgleichrichter 9 folgt eine Reihe von mikroporösen

Begasungselementen 10, über die Ethylen über die Leitung 11 in das umlaufende Reaktionsmedium eingeperlt werden kann.

Anschließend ist im Steigrohr eine Lösezone, mit 12 bezeichnet, vorgesehen, der wiederum ein Strömungsvergleichsmäßigungseinbau 13 und ein Einspeiseelement 14 für im Reaktionsmedium gelöstes Chlor nachgeordnet sind. Die Zuführung dieses Reaktionsmedium/Chlor-Gemisches ist mit 15 bezeichnet.

Über eine Leitung 16 wird ein Teilstrom als Bypass-Strom 16 dem Reaktionsmedium entnommen, von einer Pumpe 17 einem Kühler 18 zugeführt, wobei über einen Flüssigkeitsstrahlverdichter 19 das über die Leitung 20 zugeführte Chlor diesem Bypass-Strom beigemischt wird, wobei im Strömungsweg noch ein statischer Mischer 21 vorgesehen sein kann.

Zur Regelung des Umlaufes ist im Fallrohr 4 eine symbolisch angeordnete Drosselklappe 22 vorgesehen, deren Stellung beispielsweise über eine Ultraschall-Meßmethode des Durchflusses, allgemein mit 23 bezeichnet, erfolgt.

Zum Anfahrbetrieb kann ein Teilstrom des Bypass-Stromes 16 über die Leitung 24 einer Verteilerdüse 25 zugeführt werden, die im Übergangsbereich 5 vom Fallrohr 4 auf das Steigrohr 6 für die notwendige Strömung sorgt, wobei der

Wärmetauscher 18 dann auch als Heizer eingesetzt werden kann.

Die Anordnung und Positionierung der Begasungselemente 10 sowie der Einspeiselemente 14 für das Ethylen einerseits und das Reaktionsmedium/Chlor-Gemisch andererseits sind in den Fig. 2 bis 4 etwas näher dargestellt, wobei dort nur Beispiele wiedergegeben sind.

Die mikroporösen Begasungselemente 10 werden, wie sich aus Fig. 2 in Verbindung mit Fig. 4 ergibt, von der Leitung 11 beaufschlagt, sind sternförmig im Inneren des Steigrohres 6 angeordnet, wobei diese Anordnung nicht zwingend ist. Demgegenüber sind die Einspeiselemente 14 an einem Ringkanal 26 angebracht, auch dies ist in Fig. 2 in Verbindung mit Fig. 3 lediglich angedeutet.

In Fig. 5 ist die Möglichkeit dargestellt, in der Übergangsleitung, dort mit 5' bezeichnet, eine Düse 27 vorzusehen, über die derjenige EDC-Teilstrom 15' eingedüst wird, in den zuvor das Chlor 20' z.B. über einen Flüssigkeitsstrahlverdichter 19' eingebracht wurde. Dieser Teilstrom kann als Treibstrahl benutzt werden, um die Strömung im Schlaufenreaktor 1 zu unterstützen.

Fig. 6 zeigt die Möglichkeit, zur Verhinderung von Siede-

verzügen (Schwallströmung) kleine Mengen an vorgewärmtem Stickstoff über eine Ringleitung 28 z.B. am Steigrohr 6b vorzusehen, wobei die Ringleitung 28 mit Kerzen 29 aus einem rauhen porösen Material versehen ist, wie dies in Fig. 6 angedeutet ist.

Natürlich ist das beschriebene Ausführungsbeispiel der Erfindung noch in vielfacher Hinsicht abzuändern, ohne den Grundgedanken zu verlassen. So ist die Erfindung insbesondere nicht auf die hier dargestellte spezielle Anordnung und Gestaltung der Begasungselemente 10 einerseits und der Einspeiselemente 14 andererseits beschränkt, auch nicht auf eine bestimmte Art der Steuerung, wobei die hier gewählte allerdings besonders zweckmäßig ist. Die Begasungselemente können auch im Fallrohr vorgesehen sein, da die Ethylenauflösung auch im Fallrohr stattfinden kann, wobei die erzeugten Gasblasen durch den Flüssigkeitsstrom abwärts transportiert werden. (Die durch den Umlauf erzeugte Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist größer als die Aufstiegeschwindigkeit der Gasblasen).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan bzw. Ethylen(di)chlorid (EDC) unter Einsatz eines im Umlauf geführten Reaktionsmediums sowie eines Katalysators, wobei dem Reaktionsmedium Ethylen und Chlor zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Einbringung des Ethylen oder Chlorgases mittels mikroporöser Gasverteilerelemente zur Erzeugung von Gasblasen von 0,3 bis 3 mm Durchmesser in das Reaktionsmedium eingebracht wird.
2. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan bzw. Ethylen(di)chlorid (EDC) unter Einsatz eines im Umlauf geführten Reaktionsmediums sowie eines Katalysators, wobei dem Reaktionsmedium Ethylen und Chlor zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlor in einem gekühlten Teilstrom des Reaktionsmediums aufgelöst wird und dann dem Hauptstrom des Reaktionsmediums zugeführt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan bzw. Ethylen(di)chlorid (EDC) unter Einsatz eines im Umlauf geführten Reaktionsmediums sowie eines Katalysators, wobei dem Reaktionsmedium Ethylen und Chlor zugeführt werden,

dadurch gekennzeichnet,

daß in Umlaufrichtung des Reaktionsmediums gesehen an einer stromaufwärtigen Stelle Ethylen in das umlaufende Medium eingeleitet und nach Durchlaufen einer Misch- und Lösezone dem Reaktionsmediumstrom weiter stromabwärts Chlor zugeführt wird, wobei das mit Hilfe der bei der Reaktion von Chlor und Ethylen freiwerdende, mit der Reaktionswärme verdampfte Ethylen(di)chlorid aus dem Reaktionsgefäß dampfförmig abgeführt wird, während der im Ausdampfgefäß verbleibende Rest im Umlauf zur Reaktionszone zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Reaktionsmedium ein überwiegend 1,2-Dichlorethan enthaltendes Medium eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß in der Misch- und Reaktionszone eine Temperatur von etwa 75° bis 200°C und ein Druck von etwa 1 bis 15 bar eingestellt und die Durchflußgeschwindigkeit so gesteuert wird, daß eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Misch- und Reaktionszone von etwa 1 bis 30 Sekunden gegeben ist.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß das gebildete EDC zunächst in der flüssigen Phase verbleibt und erst an oder im Bereich der Oberfläche des Ausdampfgefäßes verdunstet, wobei die Verdunstungskälte durch die Reaktionswärme kompensiert wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlor getrennt in der Flüssigkeit gelöst und dem Reaktionsmedium zugegeben wird.
8. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Ausdampfbehälter (2), ein Fallrohr (4) und ein Steigrohr (6), wobei im Steigrohr (6) in Strömungsrichtung zunächst eine Ethyleneinspeisung, nachfolgend eine Auflösungszone und daran anschließend Verteilerrohre zum Einbringen von in einem Bypass-Strom (16) des Reaktionsmediums gelösten Chlors in den Hauptstrom des Reaktionsmediums vorgesehen ist.
9. Anlage nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß im Strömungsweg des Reaktionsmediums zur Erzeugung eines Zwangsumlaufes eine Umwälzeinrichtung und zur Steuerung eine Drosselklappe (22) od. dgl. vorgesehen ist.

10. Anlage nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Bypass (16) für das Reaktionsmedium vorgesehen ist
mit einer Pumpe (17), einem der Abkühlung dieses Teilstro-
mes dienenden Wärmetauscher (18), einem nachfolgenden Flüs-
sigkeitsstrahlverdichter (19) zur Ansaugung und Einbringung
von gasförmigem oder flüssigen Chlor in den Bypass-Strom
und/oder mit einem statischen Mischer sowie eine Zuführung
in eine Ringleitung (26) mit Verteilerrohren (14) zum Ein-
bringen des Bypass-Stromes in den Hauptstrom.
11. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Messung des Durchflusses im Hauptstrom eine Ultra-
schall-Meßeinrichtung (23) vorgesehen ist sowie eine Steue-
rung zur Betätigung einer Durchflußregelklappe (22) od.
dgl.
12. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet,
daß einem Fallrohr (4) wenigstens zwei Steigrohre (6,6a)
mit den erfindungsgemäßen Einbauten zugeordnet ist.
13. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden,
gekennzeichnet durch

eine Mehrzahl von Ausdampfgefäßen (2) mit einem oder mehreren Fall- und Steigrohren (4,6), wobei dort eine oder mehrere Reaktionszonen (12) in der oder den Umlaufleitungen angeordnet sind.

14. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß jede Einheit aus Ausdampfgefäß (2), Fallrohr (4) und Steigrohr (6) mit Einbauten als Modul ausgebildet sind mit Einrichtungen zur Kopplung wenigstens eines Nachbarmoduls oder deren mehrerer ausgebildet sind.
15. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß im Bypass (16) ein Mischer mit Wärmetauscher als vorrichtungsmäßige Einheit vorgesehen ist.
16. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß im Hauptstrom mikroporöse Begasungselemente (10) zur Feinverteilung des einzubringenden Ethylens vorgesehen sind.
17. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionszone (12) strömungsgleichrichtende Ein-

bauten, wie Leitbleche (13), Drosselklappen od. dgl., vorgesehen sind.

18. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß vor den Begasungselementen (10) ein Strömungsgleichrichter (9) zur Vergleichmäßigung eines Geschwindigkeitsprofils sowie zur Unterdrückung radialer Geschwindigkeitskomponenten im Hauptstrom angeordnet ist.
19. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einbringung der konzentrierten Chlorlösung in den Hauptumlaufstrom eine Düse im Schlaufenreaktor angeordnet ist.
20. Anlage nach Anspruch 8 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einbringung kleiner Mengen an vorgewärmtem Stickstoff an einem Verteilerring (28) im Steigrohr (6b) des Schlaufenreaktors Kerzen (29) aus einem rauen, porösen Material, vorzugsweise Keramik oder Sintermetall, vorgesehen sind (Fig. 6).

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 13. Juni 2000(13.06.00) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-20 durch neue Ansprüche 1-20 ersetzt (6 Seiten)]

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan bzw. Ethylen(di)chlorid (EDC) unter Einsatz eines im Umlauf geführten Reaktionsmediums sowie eines Katalysators, wobei dem Reaktionsmedium Ethylen und Chlor zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß in Umlaufrichtung des Reaktionsmediums gesehen an einer stromaufwärtigen Stelle Ethylen in das umlaufende Medium eingeleitet, wobei nach Durchlaufen einer Misch- und Lösezone dem Reaktionsmediumstrom weiter stromabwärts bereits im Reaktionsmedium gelöstes Chlor zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlor in einem gekühlten Teilstrom des Reaktionsmediums aufgelöst wird und dann dem Hauptstrom des Reaktionsmediums zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einbringung des Ethylens oder Chlorgases mittels mikroporöser Gasverteilerelemente zur Erzeugung von Gasblasen von 0,3 bis 3 mm Durchmesser in das Reaktionsmedium eingebracht wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das mit Hilfe der bei der Reaktion von Chlor und Ethylen frei werdende, mit der Reaktionswärme verdampfte Ethylen (Di)chlorid aus dem Reaktionsgefäß dampfförmig abgeführt wird, während der im Ausdampfgefäß verbleibende Rest im Umlauf zur Reaktionszone geführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Reaktionsmedium ein überwiegend 1,2-Dichlorethan enthaltendes Medium eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Misch- und Reaktionszone eine Temperatur von etwa 75° bis 200°C und ein Druck von etwa 1 bis 15 bar eingestellt und die Durchflußgeschwindigkeit so gesteuert wird, daß eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Misch- und Reaktionszone von etwa 1 bis 30 Sekunden gegeben ist.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das gebildete EDC zunächst in der flüssigen Phase verbleibt und erst an oder im Bereich der Oberfläche des Ausdampfgefäßes verdunstet, wobei die Verdunstungskälte durch

die Reaktionswärme kompensiert wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Chlor getrennt in der Flüssigkeit gelöst und dem Reaktionsmedium zugegeben wird.
9. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch
einen Ausdampfbehälter (2), ein Fallrohr (4) und ein Steigrohr (6), wobei im Steigrohr (6) in Strömungsrichtung zunächst eine Ethyleneinspeisung, nachfolgend eine Auflösungszone und daran anschließend Verteilerrohre zum Einbringen von in einem Bypass-Strom (16) des Reaktionsmediums gelösten Chlors in den Hauptstrom des Reaktionsmediums vorgesehen ist.
10. Anlage nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß im Strömungsweg des Reaktionsmediums zur Erzeugung eines Zwangsumlaufes eine Umwälzeinrichtung und zur Steuerung eine Drosselklappe (22) od. dgl. vorgesehen ist.
11. Anlage nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,

daß in Bypass (16) für das Reaktionsmedium vorgesehen ist mit einer Pumpe (17), einem der Abkühlung dieses Teilstromes dienenden Wärmetauscher (18), einem nachfolgenden Flüssigkeitsstrahlverdichter (19) zur Ansaugung und Einbringung von gasförmigem oder flüssigen Chlor in den Bypass-Strom und/oder mit einem statischen Mischer sowie eine Zuführung in eine Ringleitung (26) mit Verteilerrohren (14) zum Einbringen des Bypass-Stromes in den Hauptstrom.

12. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Messung des Durchflusses im Hauptstrom eine Ultraschall-Meßeinrichtung (23) vorgesehen ist sowie eine Steuerung zur Betätigung einer Durchflußregelklappe (22) od. dgl.
13. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß einem Fallrohr (4) wenigstens zwei Steigrohre (6,6a) mit den erfindungsgemäßen Einbauten zugeordnet ist.
14. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden, gekennzeichnet durch eine Mehrzahl von Ausdampfgefäßen (2) mit einem oder mehreren Fall- und Steigrohren (4,6), wobei dort eine oder mehrere Reaktionszonen (12) in der oder den Umlaufleitungen

angeordnet sind.

15. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet,
daß jede Einheit aus Ausdampfgefäß (2), Fallrohr (4) und
Steigrohr (6) mit Einbauten als Modul ausgebildet sind mit
Einrichtungen zur Kopplung wenigstens eines Nachbarmoduls
oder deren mehrerer ausgebildet sind.
16. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet,
daß im Bypass (16) ein Mischer mit Wärmetauscher als vor-
richtungsmäßige Einheit vorgesehen ist.
17. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet,
daß im Hauptstrom mikroporöse Begasungselemente (10) zur
Feinverteilung des einzubringenden Ethylens vorgesehen
sind.
18. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Reaktionszone (12) strömungsgleichrichtende Ein-
bauten, wie Leitbleche (13), Drosselklappen od. dgl.
und/oder vor den Begasungselementen (10) ein Strömungs-
gleichrichter (9) zur Vergleichmäßigung eines Geschwindig-

keitsprofiles sowie zur Unterdrückung radialer Geschwindigkeitskomponenten im Hauptstrom vorgesehen sind.

19. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einbringung der konzentrierten Chlorlösung in den Hauptumlaufstrom eine Düse im Schlaufenreaktor angeordnet ist.
20. Anlage nach Anspruch 9 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einbringung kleiner Mengen an vorgewärmtem Stickstoff an einem Verteilerring (28) im Steigrohr (6b) des Schlaufenreaktors Kerzen (29) aus einem rauhen, porösen Material, vorzugsweise Keramik oder Sintermetall, vorgesehen sind (Fig. 6).

IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Ein besonderes Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß erreicht wird, daß der Kern der Erfindung in seinen Ausgestaltungen darin besteht, daß die Reaktionspartner Chlor und Ethylen keinesfalls an den Phasengrenzflächen (Gasblasenoberflächen) aufeinander treffen dürfen, um die unerwünschte Bildung von höherchlorierten Produkten sicher zu vermeiden.

Dieser Gedanke ist in den ursprünglichen Unterlagen Seite 6, letzter Absatz, in Verbindung mit Fig. 1 offenbart. Dort heißt es u.a., daß das Ethylen zwischen Ethylenverteiler einerseits und dem Beginn des Chlorverteilers andererseits die freie Lösungstrecke durchlaufen hat und sich vollständig aufgelöst hat, so daß mit Sicherheit erreicht wird, daß das Ethylen nicht mehr gasförmig vorliegt, wenn gasförmiges Chlor eingebracht wird.

Auch die Umkehrung ergibt sich hieraus, nämlich daß sichergestellt ist, daß gasförmiges Chlor ausschließlich in ethylenfreies Reaktionsmedium (EDC) eingeblasen wird und andererseits gasförmiges Ethylen ausschließlich in chlorfreies Reaktionsmedium eingeblasen und eingeperlt wird. Das heißt mit anderen Worten, die Reaktanten treffen nur dann aufeinander, wenn sie im Trägermedium EDC bereits gelöst sind.

Diesem Kerngedanken trägt der neue Hauptanspruch, der im wesentlichen aus dem ersten Teil des ursprünglichen Anspruches 3

besteht, Rechnung, dieser erste Teil wurde durch den Hinweis auf die Qualität des zugeführten Chlors ergänzt.

Damit richtet sich die Erfindung in ihrem Kerngedanken auf ein Verfahren der im Oberbegriff der ursprünglichen Ansprüche 1 bis 3 genannten Art, wobei sich ein solches Verfahren dadurch auszeichnet,

daß in Umlaufrichtung des Reaktionsmediums gesehen an einer stromaufwärtigen Stelle Ethylen in das umlaufende Medium eingeleitet, wobei nach Durchlaufen einer Misch- und Lösezone dem Reaktionsmediumstrom weiter stromabwärts bereits im Reaktionsmedium gelöstes Chlor zugeführt wird.

Hieran anschließend wird der ursprüngliche Anspruch 1 als Besonderheit der Zuführung des Chlors in einen Teil des Reaktionsmediums beansprucht, wobei der ursprüngliche Anspruch 1, nunmehr Anspruch 3, eine der möglichen der erfinderischen Arten der Einbringung der Gase in das jeweilige Medium zum Inhalt hat. Der zweite Teil des ursprünglichen Anspruches 3 wurde nunmehr Anspruch 4.

Nach diesseitiger Auffassung gibt keine der ermittelten Literaturstellen inen Hinweis auf das Vorgehen nach dem nun neu vor-

gelegten Schutzbegehren. Die US-4 554 392 zeigt beispielsweise, daß die wesentliche Teilmenge des Ethylens gasförmig in die innen liegende Reaktionszone eines Schlaufenreaktors eingeblasen wird, um den Reaktionsinhalt seinen Schlaufenumlauf mittels einer zweiphasigen, aufsteigenden Strömung auf hydrodynamische Weise aufzuprägen. Diese Lehre weist von der vorliegenden Erfindung weg. Die vorliegende Erfindung sieht nämlich vor, Gasblasen in der Reaktionszone zu vermeiden.

Die EP-0 026 349-A lehrt, daß mindestens die Hälfte des benötigten Chlors in einem gekühlten Reaktionsmedium zum Einsatz kommt und daß das restliche Chlor gasförmig und/oder flüssig direkt in den EDC-Umlauf zugegeben wird, wobei diese Entgegenhaltung keinen Hinweis darauf gibt, die gesamte benötigte gasförmige Chlormenge in einem gekühlten Teilstrom (hier Anspruch 2) aufzulösen.

Die vorliegende ist darüber hinaus in der Lage, in einem Temperaturbereich von 90 bis 130°C die Reaktion vorzunehmen, während die Entgegenhaltungen auf 95°C Reaktionstemperatur beschränkt ist, die im erzeugten EDC-Dampf enthaltene Reaktionswärme ist daher nicht so thermo-dynamisch hochwertig, wie dies in der vorliegenden Erfindung der Fall ist. Der höherwertige EDC-Dampf der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise in der Kolonnenbeheizung benutzt werden.

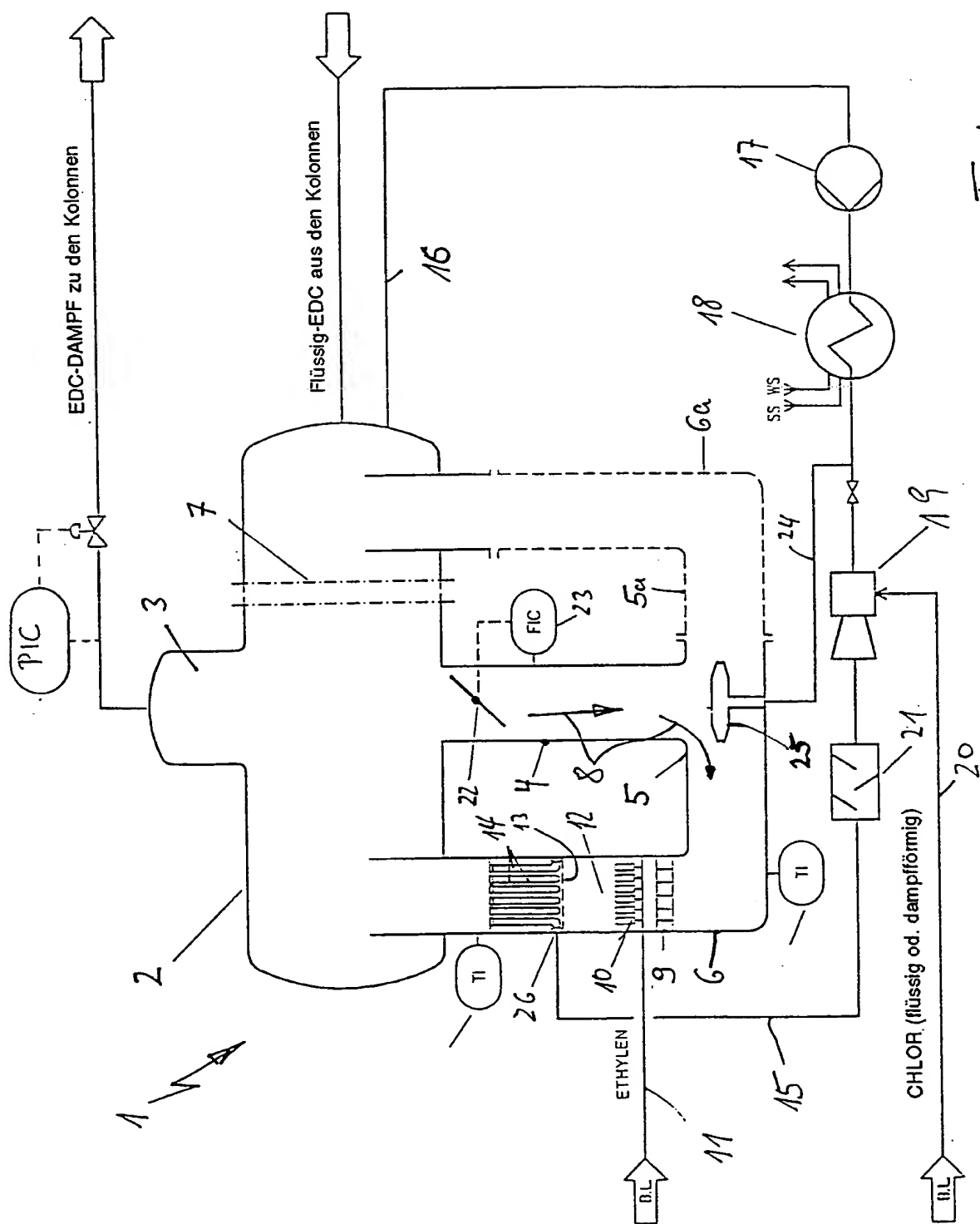
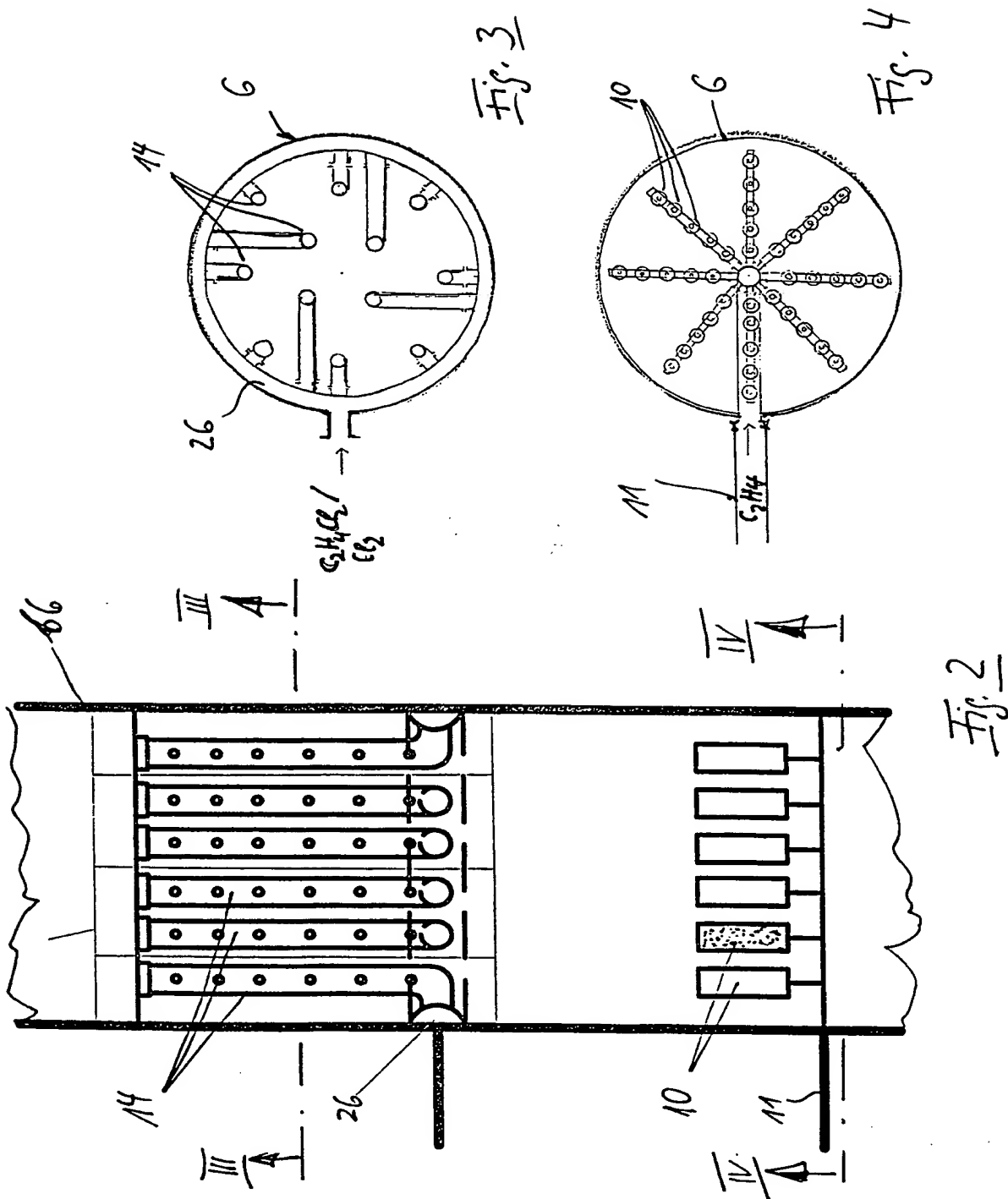
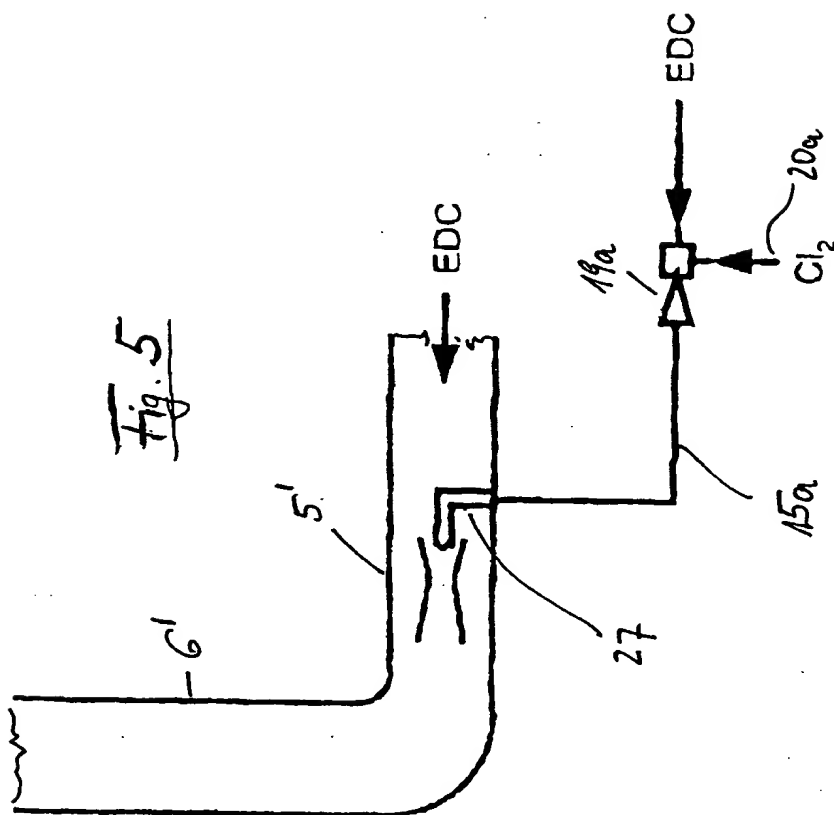
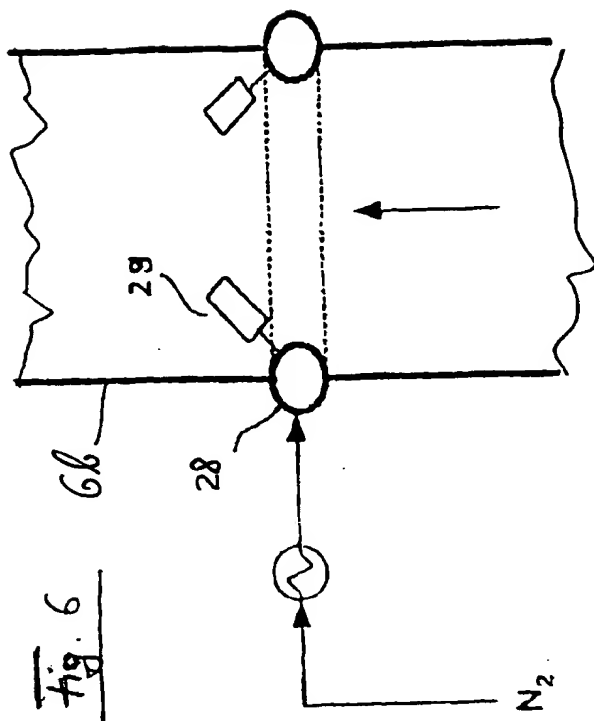


Fig. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 99/07649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C17/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 471 987 A (HOECHST AG) 26 February 1992 (1992-02-26) the whole document ---	1,4-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 1996-074782 XP002128146 & JP 07 330639 A (TOSOH CORP), 19 December 1995 (1995-12-19) abstract ---	1,4-7
A	DE 24 27 045 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 2 January 1975 (1975-01-02) cited in the application page 2 -page 14; claim 1; figure 1 --- -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2000

Date of mailing of the international search report

17.03.00

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arias-Sanz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07649

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 026 349 A (WACKER CHEMIE GMBH) 8 April 1981 (1981-04-08) claim 1; figure 1 ---	2,4-7, 10-20
X	US 4 554 392 A (LEUCK HANS ET AL) 19 November 1985 (1985-11-19) column 2, line 30 -column 2, line 54; claim 1; figure 1 ---	2,4-7, 10-20
A	US 3 941 568 A (KURTZ BRUCE E ET AL) 2 March 1976 (1976-03-02) column 6, line 61 -column 7, line 64; claim 1; figure 1 ---	3-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 482 (C-1247), 8 September 1994 (1994-09-08) & JP 06 157365 A (TOSOH CORP), 3 June 1994 (1994-06-03) abstract -----	3-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07649

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims Nos.: 1, 4-7, 16-20

Method or producing 1,2-dichloroethane from ethylene and chlorine, characterized in that the ethylene or the chlorine gas is introduced into the reaction medium by means of microporous gas diffuser elements in order to produce gas bubbles with a diameter of 0.3 to 3 mm.

Device for carrying out said method.

2. Claims Nos.: 2, 4-7, 10-20

Method or producing 1,2-dichloroethane from ethylene and chlorine, characterized in that the chlorine is dissolved in a cooled partial flow of the reaction medium and is then fed to the main flow of the reaction medium.

Device for carrying out said method.

3. Claims Nos.: 3-20

Method or producing 1,2-dichloroethane from ethylene and chlorine, characterized in that the ethylene is introduced into the circulating medium upstream with regard to the direction of circulation of the reaction medium. Once the reaction medium flow has passed a zone in which it is mixed and dissolved, the chlorine is added in the downstream direction. The ethylene (di)chloride evaporated by the reaction heat is removed from the reaction vessel in the vapor state while the remainder remaining in the evaporation vessel is returned to the circle and back to the reaction zone.

Device for carrying out said method.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07649

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0471987	A	26-02-1992	DE 4026282 A	27-02-1992
			DE 59100802 D	17-02-1994
			HU 212465 B	29-07-1996
			JP 4261125 A	17-09-1992
			MX 9100732 A	01-04-1992
			NO 173602 C	05-01-1994
			RU 2015955 C	15-07-1994
			ZA 9106491 A	27-05-1992

JP 7330639	A	19-12-1995	NONE	

DE 2427045	A	02-01-1975	AR 199158 A	08-08-1974
			AU 6995074 A	11-12-1975
			BE 816153 A	11-12-1974
			BR 7403022 A	16-12-1975
			CA 1021803 A	29-11-1977
			CH 601146 A	30-06-1978
			CS 184827 B	15-09-1978
			DD 112979 A	12-05-1975
			DK 305874 A,B,	03-02-1975
			ES 427147 A	16-09-1976
			FR 2232527 A	03-01-1975
			GB 1422303 A	28-01-1976
			HU 169125 B	28-09-1976
			IL 44995 A	31-12-1976
			IN 140466 A	13-11-1976
			IT 1004476 B	10-07-1976
			JP 50014609 A	15-02-1975
			JP 58046489 B	17-10-1983
			NL 7407782 A,B,	13-12-1974
			RO 67374 A	15-05-1980
			US 4347391 A	31-08-1982
			ZA 7403667 A	30-07-1975

EP 0026349	A	08-04-1981	DE 2935884 A	02-04-1981
			JP 1224467 C	15-08-1984
			JP 56040620 A	16-04-1981
			JP 59000488 B	07-01-1984

US 4554392	A	19-11-1985	DE 3340624 C	11-10-1984
			EP 0142016 A	22-05-1985
			JP 60116635 A	24-06-1985

US 3941568	A	02-03-1976	US 3839475 A	01-10-1974
			BE 783588 A	17-11-1972
			CA 989877 A	25-05-1976
			DE 2224253 A	30-11-1972
			FR 2143666 A	09-02-1973
			GB 1391091 A	16-04-1975
			GB 1391092 A	16-04-1975
			IT 958917 B	30-10-1973
			NL 7206700 A	22-11-1972

JP 06157365	A	03-06-1994	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ionaler Aktenzeichen

PCT/EP 99/07649

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C17/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 471 987 A (HOECHST AG) 26. Februar 1992 (1992-02-26) das ganze Dokument	1,4-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 1996-074782 XP002128146 & JP 07 330639 A (TOSOH CORP), 19. Dezember 1995 (1995-12-19) Zusammenfassung	1,4-7
A	DE 24 27 045 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 2. Januar 1975 (1975-01-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 -Seite 14; Anspruch 1; Abbildung 1 -/-	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung betagt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

8. März 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

17.03.00

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Arias-Sanz, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 026 349 A (WACKER CHEMIE GMBH) 8. April 1981 (1981-04-08) Anspruch 1; Abbildung 1; Beispiel 1	2,4-7, 10-20
X	US 4 554 392 A (LEUCK HANS ET AL) 19. November 1985 (1985-11-19) Spalte 2, Zeile 30 -Spalte 2, Zeile 54; Anspruch 1; Abbildung 1	2,4-7, 10-20
A	US 3 941 568 A (KURTZ BRUCE E ET AL) 2. März 1976 (1976-03-02) Spalte 6, Zeile 61 -Spalte 7, Zeile 64; Anspruch 1; Abbildung 1	3-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 482 (C-1247), 8. September 1994 (1994-09-08) & JP 06 157365 A (TOSOH CORP), 3. Juni 1994 (1994-06-03) Zusammenfassung	3-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07649

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erweisen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1,4-7,16-20

Ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloroethan aus Ethylen und Chlor, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbringung des Ethylen oder Chlorgases mittels mikroporöser Gasverteilerelemente zur Erzeugung von Gasblasen von 0.3 bis 3 mm Durchmesser in das Reaktionsmedium eingebracht wird.

Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

2. Ansprüche: 2,4-7, 10-20

Ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloroethan aus Ethylen und Chlor, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlor in einem gekühlten Teilstrom des Reaktionsmediums aufgelöst wird und dann dem Hauptstrom des Reaktionsmediums zugeführt wird.

Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

3. Ansprüche: 3-20

Ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloroethan aus Ethylen und Chlor, dadurch gekennzeichnet, dass in Umlaufrichtung des Reaktionsmediums gesehen an einer stromaufwärtigen Stelle Ethylen in das umlaufende Medium eingeleitet und nach durchlaufen einer Misch- und Lösezone dem Reaktionsmediumstrom weiter stromabwärts Chlor zugeführt wird, wobei das mit Hilfe der bei der Reaktionswärme verdampfte Ethylen(di)chlorid aus dem Reaktionsgefäß dampfförmige abgeführt wird, während der im Ausdampfgefäß verbleibende Rest im Umlauf zur Reaktionszone zurückgeführt wird.

Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. .onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07649

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0471987 A	26-02-1992	DE 4026282 A	27-02-1992
		DE 59100802 D	17-02-1994
		HU 212465 B	29-07-1996
		JP 4261125 A	17-09-1992
		MX 9100732 A	01-04-1992
		NO 173602 C	05-01-1994
		RU 2015955 C	15-07-1994
		ZA 9106491 A	27-05-1992
JP 7330639 A	19-12-1995	KEINE	
DE 2427045 A	02-01-1975	AR 199158 A	08-08-1974
		AU 6995074 A	11-12-1975
		BE 816153 A	11-12-1974
		BR 7403022 A	16-12-1975
		CA 1021803 A	29-11-1977
		CH 601146 A	30-06-1978
		CS 184827 B	15-09-1978
		DD 112979 A	12-05-1975
		DK 305874 A, B,	03-02-1975
		ES 427147 A	16-09-1976
		FR 2232527 A	03-01-1975
		GB 1422303 A	28-01-1976
		HU 169125 B	28-09-1976
		IL 44995 A	31-12-1976
		IN 140466 A	13-11-1976
		IT 1004476 B	10-07-1976
		JP 50014609 A	15-02-1975
		JP 58046489 B	17-10-1983
		NL 7407782 A, B,	13-12-1974
		RO 67374 A	15-05-1980
		US 4347391 A	31-08-1982
		ZA 7403667 A	30-07-1975
EP 0026349 A	08-04-1981	DE 2935884 A	02-04-1981
		JP 1224467 C	15-08-1984
		JP 56040620 A	16-04-1981
		JP 59000488 B	07-01-1984
US 4554392 A	19-11-1985	DE 3340624 C	11-10-1984
		EP 0142016 A	22-05-1985
		JP 60116635 A	24-06-1985
US 3941568 A	02-03-1976	US 3839475 A	01-10-1974
		BE 783588 A	17-11-1972
		CA 989877 A	25-05-1976
		DE 2224253 A	30-11-1972
		FR 2143666 A	09-02-1973
		GB 1391091 A	16-04-1975
		GB 1391092 A	16-04-1975
		IT 958917 B	30-10-1973
		NL 7206700 A	22-11-1972
JP 06157365 A	03-06-1994	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)